第27卷 第6期 2015年11月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.6 Nov. 2015

Fe-Cr-Mn合金在湿润环境中的氧化行为研究

潘太军[1,2] 陈 婧[1] 李 杰[1] 胡 静[1,2]

1. 常州大学材料科学与工程学院 江苏省光伏科学与工程协同创新中心 常州 213164;
2. 常州大学 材料表面科学与技术江苏省重点实验室 常州 213164

摘要: 研究比较了Fe-13Cr-*x*Mn(*x*=0.5,1,2) 系列合金在干燥和湿润空气中800 ℃下的氧化行为。结果表明,在干燥气氛中合金表现出良好的抗氧化性能,当Mn含量低于1%时有助于合金表面生成阻碍Cr挥发的(Mn,Cr)$_3$O$_4$尖晶石相;而当Mn含量达到2%,合金表面则会产生Mn_2O_3,从而影响合金的抗高温氧化性能。在含水蒸气气氛中,合金发生了失稳态氧化,表面生成了大量氧化物,合金的氧化速率随Mn含量的增大而减小,主要原因是Mn含量增加导致膜层中形成 (Mn,Cr)$_3$O$_4$尖晶石相,从而有效阻碍了水气环境中Cr的挥发,尤其Fe-13Cr-2Mn合金在氧化初期12 h内并没有发生加速腐蚀,Fe-Cr-Mn合金的加速氧化是由表面氧化铬膜与水蒸气发生反应所致。通过SEM,XRD等分析手段深入探讨了合金加速氧化机制以及Mn效应。

关键词: Fe-Cr-Mn合金 氧化 Cr挥发 Mn效应 水蒸气

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)06-0537-08

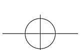
Oxidation Behavior of Fe-Cr-Mn Alloys in Wet Atmosphere at 800 ℃

PAN Taijun[1,2], CHEN Jing [1], LI Jie[1], HU Jing[1,2]

1. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Photovolatic Science and Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Key Laboratory of Material Surface Science and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China

Abstract: Fe-Cr-Mn alloys are becoming a promising candidate material for interconnectors of solid oxide fuel cells (SOFC) stacks because of the formation of an conductive scale containing (Mn,Cr)$_3$O$_4$ spinel at intermediate temperature range of 650~800 ℃. To better understand their scaling mechanism and evaluate their high temperature performance for SOFC interconnects, the oxidation of Fe-13Cr-*x*Mn alloys with different Mn content (*x*=0.5, 1, 2) was investigated both in dry and wet air at 800 ℃. The experimental results indicated that all alloys exhibited excellent oxidation-resistance in dry atmosphere. The Fe-Cr-Mn alloys with Mn less than 1% could easily form the conductive (Mn, Cr)$_3$O$_4$ spinel, which can effectively hinder the volatilization of chromium from the surface of the alloys. However, the oxide Mn_2O_3 presented in the scale after the manganese content of the alloy increased up to 2%. These had an impact on the high temperature performance of the alloy. In the wet atmosphere, the instability oxidation of all alloys occurred and a large amount of oxide products formed on the surface of the alloys, in contrast to that in dry atmosphere. The oxidation rates decreased with increasing manganese content, which is mainly attributed to the formation of (Mn, Cr)$_3$O$_4$ spinel with higher Mn content. No accelerated oxidation oc-

定稿日期: 2015-06-02
作者简介: 潘太军,男,1977年生,博士,副教授
通讯作者: 潘太军,E-mail: tjpan@cczu.edu.cn,研究方向为高温氧化和腐蚀电化学
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.149



curred on Fe-13Cr-2Mn alloy within the first 12 h oxidation. The accelerated oxidation of Fe-Cr-Mn alloy was mainly caused by the reaction between the water vapor and chromia scale. The mechanism of accelerated oxidation and the effect of Mn were reported and elucidated by experimental methods including SEM/EDS and XRD.

Key words: Fe-Cr-Mn alloy, oxidation, volatilization of chromium, effect of manganese, water vapor

1 前言

连接体作为固体氧化物燃料电池 (Solid oxide fuel cell，SOFC) 中的关键元件，其承担着连接单电池、隔绝氧化气和燃料气的作用[1,2]，连接体的性能直接影响着SOFC技术的发展[3,4]。随着SOFC中温化的进程[5,6]，具有高电导率和热导率、低成本、易加工等优点的金属材料逐渐代替了价格昂贵制作工艺复杂的铬酸镧基陶瓷材料[7,8]。目前对于金属连接体材料的研究主要集中于能够生成Cr_2O_3膜的合金[9-11]，主要是因为金属离子在Cr_2O_3膜中的扩散系数小，Cr_2O_3能够有效阻碍合金中金属离子的扩散，形成具有良好高温抗氧化性能的膜。Fe-Cr合金由于其具有资源丰富、易加工、力学性能好以及与SOFC电解质材料YSZ的膨胀系数相近等优点，已成为平板式SOFC连接体材料的研究重点。目前研究的很多合金体系中，除了Fe，Cr主要元素以外都添加了不同的活性元素，可以形成相对稳定的氧化层，从而可以削弱Cr在湿环境中的挥发，譬如Fe-Cr-Mo系、Fe-Cr系、ZMG232和Crofer22AU等。尽管具有商业化情景的Crofer22AU合金虽然容易形成保护性Cr_2O_3膜，但高Cr含量却往往造成合金的高温力学性能和力学性能下降，因此在设计合金的成分时候往往需要考虑多种因素的影响。

此前对SOFC连接体工作环境的研究绝大部分停留在单纯阴极气氛 (氧气) 或者阳极气氛 (燃料气) 环境下，对实际工作气氛中含水蒸气的氧化行为尚缺少研究，而含水蒸气的高温气氛则会对连接体寿命产生致命的影响[12,13]。从文献[14]对Fe-Cr合金的氧化实验研究可知，合金中加入少量Mn，既可在Cr_2O_3膜外侧形成$MnCr_2O_4$尖晶石相，使合金具有双层结构的氧化膜，这种膜层结构在高温下较高的导电性并且能够抑制Cr_2O_3膜的挥发，使合金具有一定的导电能力和抗高温氧化性，但在水蒸气环境下Cr元素的挥发机制和Mn对合金抗水蒸气氧化的效应并没有完全澄清，而且氧化过程受氧化环境中氧分压、水蒸气含量以及温度等的影响，从而水蒸气环境中的氧化机制也就变得更为复杂。其中Mn元素在实际SOFC环境中的表现也没有系统验证，因此研究它们在实际水蒸气环境中的氧化扩散行为具有实际应用价值。

综合以上分析，本研究设计不同Mn含量的合金材料Fe-13Cr-xMn(x=0.5，1，2)，其中Cr含量处于能形成Cr_2O_3膜的临界成分点，研究比较合金在含水蒸气和不含水蒸气环境中的氧化行为，并利用XRD、SEM/EDS等技术分析比较了在不同环境中氧化物的相结构及截面形貌，以及Mn元素的效应，并探索了Fe-Cr-Mn合金在水蒸气环境中的氧化机制。

2 实验方法

实验材料选用非自耗电弧熔炼而成的Fe-Cr-Mn合金，名义成分为：Fe-13Cr-0.5Mn，Fe-13Cr-1Mn，Fe-13Cr-2Mn；实际成分如表1所示。熔炼的合金锭在900 ℃真空中匀质化退火36h后线切割成15 mm×15 mm×1.5 mm的片状试样，然后用SiC砂纸分别研磨到1000#后，用超声波清洗并干燥，并用电子天平分别进行称重 (精度0.01 mg)。

氧化实验在图1所示的装置中进行，其中N_2的流速为1 L/min，O_2的流速为0.25 L/min，经过三通混气后通过65 ℃恒温的去离子水进入管式电阻炉中，炉内是含O_2、N_2、H_2O的气氛。实验温度为800 ℃，控温精度±1 ℃，间隔一定的时间将试样取出称重。实验中的水蒸气分压可以用以下公式来计算[15]：

$$\lg(P_{H_2O}) = \frac{-2961}{T_{Bubbler}} - 5.13\lg(T_{Bubbler}) + 21.133 \quad (1)$$

式中，P_{H_2O} 表示混合气氛中的水蒸气分压，$T_{Bubbler}$表示增湿装置中水的温度 (65 ℃)。实验装置中的P_{H_2O}大约为2.5×10^4 Pa。

另外，为了与水蒸气环境中的氧化实验进行对比，进行了相应合金在800 ℃干燥环境中的氧化实验。

实验后将典型试样用环氧树脂镶嵌，进行预磨

表1 Fe-Cr-Mn合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of Fe-Cr-Mn alloy

(mass fraction / %)

Alloy sample	Mn	Cr	C	S	P	Fe
Fe-13Cr-0.5Mn	0.53	13.15	0.001	0.003	0.001	Bal.
Fe-13Cr-1Mn	1.03	13.35	0.001	0.002	0.001	Bal.
Fe-13Cr-2Mn	2.10	13.13	0.002	0.004	0.001	Bal.

抛光处理，采用日本理学生产的D/Max 2500 PC型X射线衍射仪 (XRD) 对氧化后的表面氧化物进行物相分析，使用CuK_α射线，管电流为100 mA，管电压为40 kV，扫描速率0.2 °/s，2θ范围为20°~85°。通过SUPRA 55型场发射扫描电镜 (SEM) 观察试样表面形貌，并配合电子能谱仪 (EDS) 分析氧化膜的元素分布状况。

3 实验结果

3.1 氧化动力学

图2为3种Fe-13Cr-xMn(x=0.5，1，2) 合金在800 ℃不同气氛下氧化60 h的动力学曲线。由图可知，在干燥气氛中，3种合金均具有较为良好的抗氧化性能，合金产生了较少的氧化增重。由图2b可以看出，在干燥气氛中合金的氧化动力学曲线近似于抛物线，表明合金的氧化动力学行为遵循受控于离子扩散的抛物线氧化规律，根据公式：

$$(\frac{\triangle W}{A})^2 = k_p \cdot t \tag{2}$$

其中，△W表示样品的氧化增重；A表示样品的表面积；t表示氧化时间；k_p表示抛物线氧化速率常数。由式(2)求得Fe-13Gr-xMn(x=0.5，1，2)氧化膜生长的抛物线速率常数分别为1.85×10^{-13}，6.67×10^{-13}，1.43×10^{-12} $g^2\cdot cm^{-4}\cdot s^{-1}$，可以看出随着Mn含量增加，$k_p$值不断增加。

而在含2.5×10^4 Pa水蒸气的气氛中，相应合金的氧化增重要比干燥气氛中大得多，并且随Mn含量增加，合金的增重逐渐变小，这与其在干燥环境中的氧化现象相反。合金的氧化动力学曲线偏离抛物线规律，尤其是Fe-13Cr-0.5Mn和Fe-13Cr-1Mn，氧化增重基本上与时间近似成正比，表明合金表面生成的氧化膜不具有保护性。而Fe-13Cr-2Mn合金的动力学曲线不同于前两者，在前12 h内合金保持较少的氧化增重，表现出良好的抗水蒸气氧化能力，然后合金的氧化进入一个失稳态氧化阶段，产生了大量氧化增重，但整体而言，合金的氧化增重随Mn含量增加而降低。

3.2 在干燥环境中合金氧化后的氧化膜相结构以及微观形貌

图3为Fe-Cr-Mn合金在800 ℃空气中氧化60 h后的XRD谱。结果显示，3种合金在空气中氧化后并没有探测到Fe的氧化物 (Fe_2O_3或Fe_3O_4) 衍射峰，表明合金表面都生成了能够阻止Fe^{3+}或Fe^{2+}向外扩散的保护膜层。当合金中含少量Mn (0.5%) 时，$(Mn,Cr)_3O_4$尖晶石相成为Fe-13Cr-0.5Mn合金主要

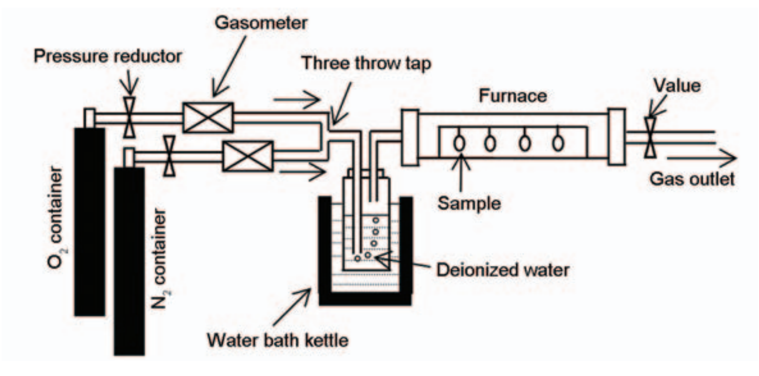


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the testing system

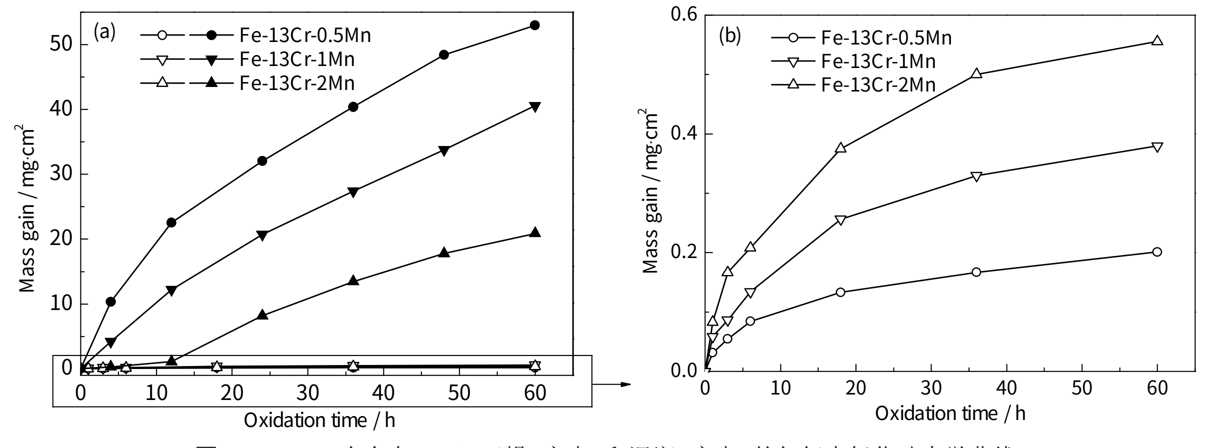


图2 Fe-Cr-Mn合金在800 ℃干燥 (空点) 和湿润 (实点) 的气氛中氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation kinetics of Fe-Cr-xMn alloys (x=0.5, 1, 2) oxidized at 800 ℃ in dry atmosphere and in wet air

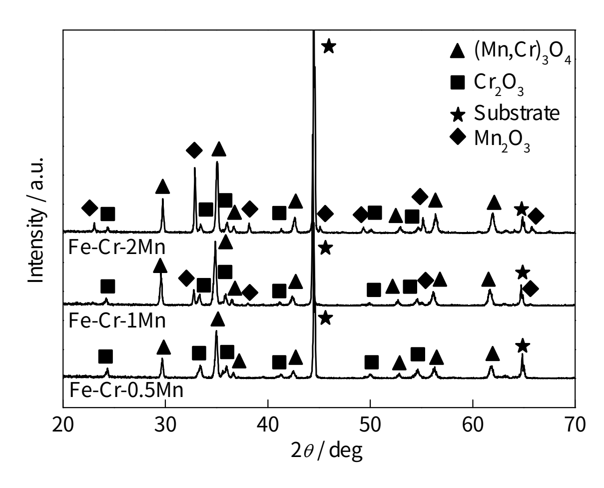


图3 Fe-Cr-Mn合金在800 ℃干燥气氛中氧化60 h后的XRD谱

Fig.3 XRD patterns of Fe-Cr-*x*Mn alloys (*x*=0.5, 1, 2) oxidized at 800 ℃ in dry atmosphere for 60 h

的氧化产物，而Cr_2O_3相的衍射峰则较为微弱，并且在XRD图谱中合金的基体峰成为最强的衍射峰，这是由于合金表面的氧化产物较为薄，X射线能够穿透氧化膜。随着Mn含量增加，Fe-13Cr-1Mn的XRD谱中的 $(Mn,Cr)_3O_4$尖晶石相和Cr_2O_3相基本相似，只是衍射峰的峰强略有降低，不同的是，含1.0%Mn的合金中出现了少量Mn_2O_3相。当合金中Mn含量增加到2.0%时，合金中氧化产物除了生成了 $(Mn,Cr)_3O_4$尖晶石相和Cr_2O_3外，Mn_2O_3相也随之增多，基体峰强逐渐减弱，说明随着Mn含量的增大，氧化膜的厚度不断增加。

图4和表2分别为Fe-13Cr-*x*Mn (*x*=0.5，1.0，2.0) 系列合金在800 ℃空气中氧化60 h后的表面形貌和EDS分析结果。图中显示，Fe-13Cr-0.5Mn氧化后表面覆盖了一层规则的棱柱状晶体，结合XRD数据和表2中相应点的EDS数据，可以确定这种棱柱状的晶粒为 $(Mn,Cr)_3O_4$尖晶石相，如图4中区域1位置，部分未被 $(Mn,Cr)_3O_4$尖晶石相覆盖的区域如图4a中区域2位置，经EDS分析确定为Cr_2O_3相。而对Fe-13Cr-1Mn合金而言，其表面也同样覆盖了一层 $(Mn,Cr)_3O_4$尖晶石相，而且高Mn含量下并没有发现尖晶石晶粒有显著长大的趋势，只是表面的氧化物更加致密化，比较图4a和b中位置点1和位置点3区域的EDS能谱数据发现，随着Mn含量的增加，相应区域的尖晶石氧化物中的Mn含量也有增加的趋势。同时，可以发现Fe-13Cr-1Mn表面出现块状的氧化物如图4b中位置4，结合图3中XRD的物相数据，可以确定块状氧化物为Cr_2O_3相。Fe-13Cr-2Mn的合金表面则覆盖了一层Mn_2O_3如图中位置点5，但表面层并不完全致密，X射线可以穿透

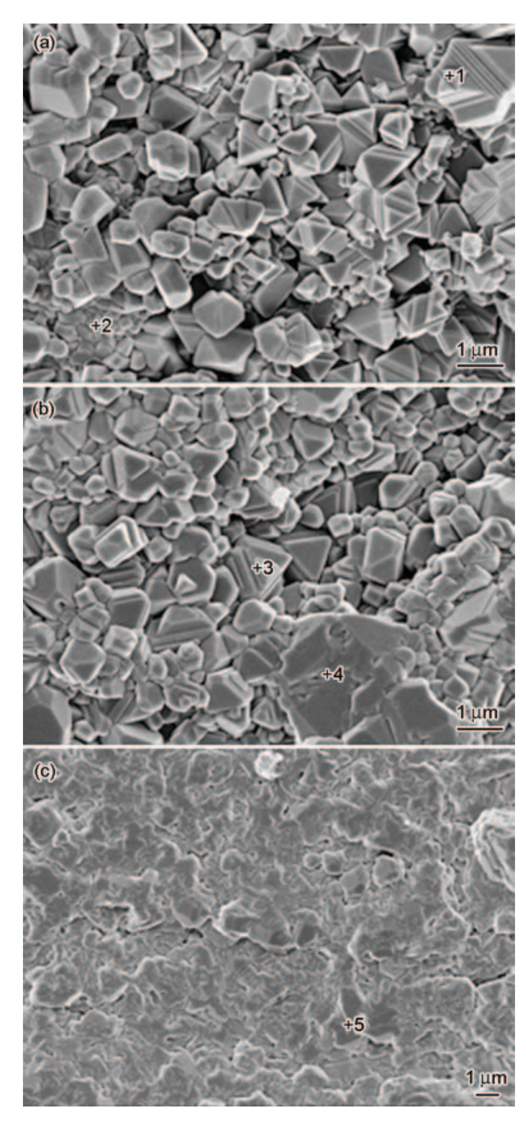


图4 Fe-13Cr-*x*Mn合金在800 ℃气氛中氧化60 h后的表面形貌

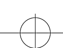
Fig.4 Surface morphologies of Fe-13Cr-*x*Mn (*x*=0.5, 1.0, 2.0) alloys oxidized at 800 ℃ in dry atmosphere for 60 h: (a) Fe-Cr-0.5Mn, (b) Fe-Cr-1Mn, (c) Fe-Cr-2Mn

表2 Fe-13Cr-*x*Mn合金表面不同区域点所对应的能谱数据

Table 2 EDS results corresponding to different location of surface of Fe-13Cr-*x*Mn alloy oxidized in atmosphere at 800 ℃ for 60 h at Fig.4

(mass fraction / %)

Position in Fig.4	Fe	O	Mn	Cr
1	2.35	38.51	26.12	33.02
2	3.85	48.89	6.52	40.74
3	1.25	40.64	32.85	25.26
4	3.39	47.68	9.95	38.98
5	2.12	45.65	43.68	8.37



表层，扫描到下层氧化物，根据图3中的XRD的结果，表面主要以 $(Mn, Cr)_3O_4$ 尖晶石相、Cr_2O_3 相、Mn_2O_3 相存在。

3.3 在含 2.5×10^4 Pa水蒸气气氛中合金氧化后物相和截面形貌

结合合金的氧化动力学数据 (图2)，由于在水蒸气环境中，Fe-Cr-Mn系列合金的氧化增重很大，达到了30~50 mg/cm²，所以为了更详细揭示在含水蒸气气氛中合金的氧化动力学过程，研究中选取了合金初期氧化4 h的样品来具体探索合金表面氧化产物的形成过程。图5即为Fe-13Cr-*x*Mn合金在含 2.5×10^4 Pa水蒸气气氛中氧化4 h后的XRD谱，结果显示在氧化初期，Fe-13Cr-0.5Mn合金已经生成了大量 Fe_2O_3 相，并且基体的衍射峰很微弱,同时探测不到 $(Mn, Cr)_3O_4$ 尖晶石和 Cr_2O_3 相的衍射峰。而随着Mn含量的增加，Fe-13Cr-1Mn表面虽然也形成了 Fe_2O_3 相，但是基体衍射峰要比含0.5%Mn稍强，并且能够探测到微弱的 $(Mn, Cr)_3O_4$ 相，氧化初期，Fe-13Cr-1Mn表面失稳态氧化的速度并没有Fe-13Cr-0.5Mn的快，显然这与Mn的作用有关。而Mn含量增加到2.0%时，氧化产物与前两者完全不相同，Fe-13Cr-2Mn表面并没有 Fe_2O_3 生成，合金表面形成了 $(Mn, Cr)_3O_4$ 尖晶石和 Cr_2O_3 相，同时合金的基体衍射峰也比较明显，证明氧化初期Fe-13Cr-2Mn表面的氧化机制完全不同于另外两种合金。

图6为Fe-Cr-Mn系列合金在含 2.5×10^4 Pa水蒸气气氛中氧化4 h后表面形貌照片。由图可知，Fe-13Cr-0.5Mn表面生成了大量的 Fe_2O_3 相，局部区域甚至形成了富含 Fe_2O_3 的瘤状物。而随着Mn含量的增加，Fe-13Cr-1.0Mn合金表面依然生成了大量富含 Fe_2O_3 的瘤状物，不同的是，Fe-Cr-1.0Mn表面同时存在的棱柱状的 $(Mn, Cr)_3O_4$ 尖晶石相，富含 Fe_2O_3 的瘤状物是在棱柱状晶体的缝隙中生长而出的。当Mn含量增加到2.0%时，Fe-Cr-Mn合金表面覆盖了一层规则的棱柱状 $(Mn, Cr)_3O_4$ 晶体，表面未发现铁的氧化物 Fe_2O_3，这些表明Fe-13Cr-2Mn合金在含水蒸气气氛中前期具有较好的抗氧化能力。

图7为Fe-Cr-*x*Mn(*x*=0.5，1.0，2) 系列合金在水蒸气气氛中氧化60 h后表面XRD谱。图中结果表明，随着氧化时间延长，Fe-Cr-0.5Mn和Fe-Cr-1Mn合金表面都生成了很厚的 Fe_2O_3，并且X射线只能探测到 Fe_2O_3 相，说明氧化层非常厚，导致X射线不能穿透外表面的氧化层探测到内部的成分。与低Mn含量的合金不同，XRD结果显示Fe-13Cr-2Mn氧化后表面存在大量 Mn_2O_3 相，并有 Fe_2O_3 相，但是也没有基体的衍射峰，证明Fe-Cr-2Mn在有水蒸气气氛

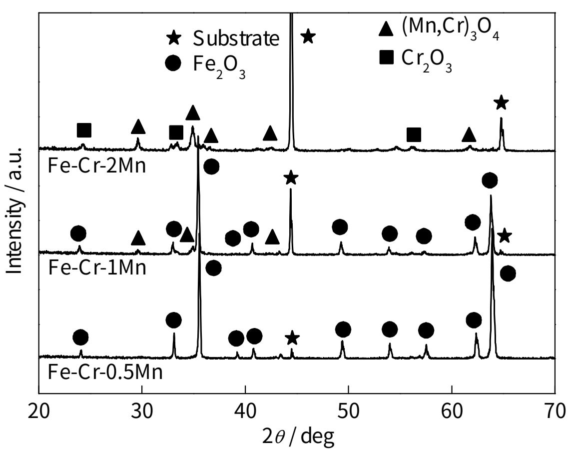


图5 Fe-13Cr-*x*Mn合金在800 ℃下湿润环境中氧化4 h后的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of Fe-13Cr-*x*Mn alloys oxidized at 800 ℃ in wet atmosphere for 4 h

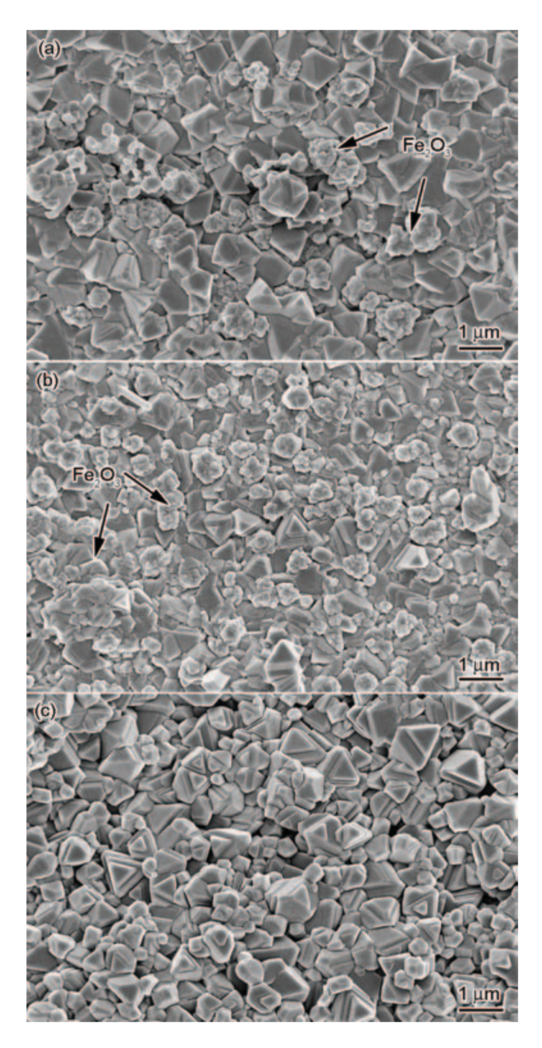
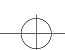


图6 Fe-Cr-*x*Mn合金在800 ℃湿润气氛中氧化4 h后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of Fe-Cr-*x*Mn alloys oxidized at 800 ℃ in wet atmosphere for 4 h: (a) Fe-Cr-0.5Mn, (b) Fe-Cr-1Mn, (c) Fe-Cr-2Mn



下氧化60 h也生成了很厚的氧化产物膜。

图8为Fe-Cr-*x*Mn合金在含水蒸气气氛中氧化60 h后截面照片。从图中可以发现，3种合金都生成了较厚的氧化产物膜，但是随着Mn含量增大，氧化产物膜厚度由0.5Mn的400 μm降低到了2Mn下的70 μm，这个结果是与腐蚀动力学一致的，同时反映出Mn有利于改善合金抗氧化能力。Fe-Cr-1.0Mn的氧化产物膜与Fe-13Cr-0.5Mn相似，结合EDS线扫描数据 (图8d) 可以发现，氧化膜外层较为疏松的为Fe_2O_3层，该层有大量的缝隙、孔洞等缺陷，内层为Fe，Mn和Cr的混合氧化层，相比于外层，内层较为致密，膜/合金界面处有Cr的富集区。而Fe-Cr-2.0Mn合金氧化产物膜的截面并没有明显的分区，根据XRD谱与EDS扫描数据，可以确定合金氧化膜内大部分为Mn_2O_3和Fe的氧化物，在靠近膜/合金界面处存在大量Cr和Mn的富集，可能是 (Mn、Cr) 尖晶石和氧化铬混合层。

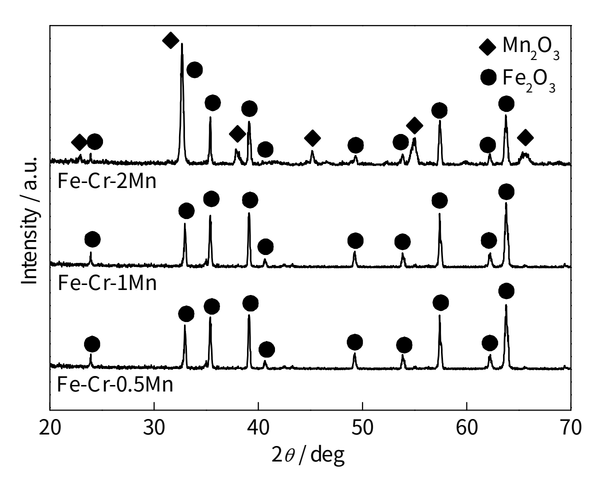


图7 Fe-Cr-Mn合金在800 ℃湿润气氛中氧化60 h后的XRD谱

Fig.7 XRD patterns of Fe-Cr-Mn alloys oxidized at 800℃ in wet atmosphere after 60 h

4 讨论

一般而言，Fe-Cr合金表面形成保护性Cr_2O_3膜所需临界Cr含量大约是在13%~15%，此临界值与合金的氧化温度、微观组织、晶粒大小、氧化环境等因素相关[16-18]。本研究中Fe-13Cr-*x*Mn在干燥气氛中可以形成保护性膜，且XRD测试结果也证明了这一点，合金氧化后表面没有发现Fe_2O_3的衍射峰，另外合金的抛物线速率常数随Mn的含量增大而提高。Fe-Cr-Mn合金的氧化主要受控于阳离子向外扩散，有研究表明[14,19,20]，Fe-Cr-*x*Mn系列合金在氧化初始阶段主要由Cr离子先扩散至表面与氧结合形成Cr_2O_3膜，随后氧化膜的生长则受控于金属阳离子在Cr_2O_3膜中扩散过程，而在Cr_2O_3膜中金属阳离子的扩散系数按$D_{Mn}>D_{Fe}>D_{Cr}$降低[21]，因此随着氧化的

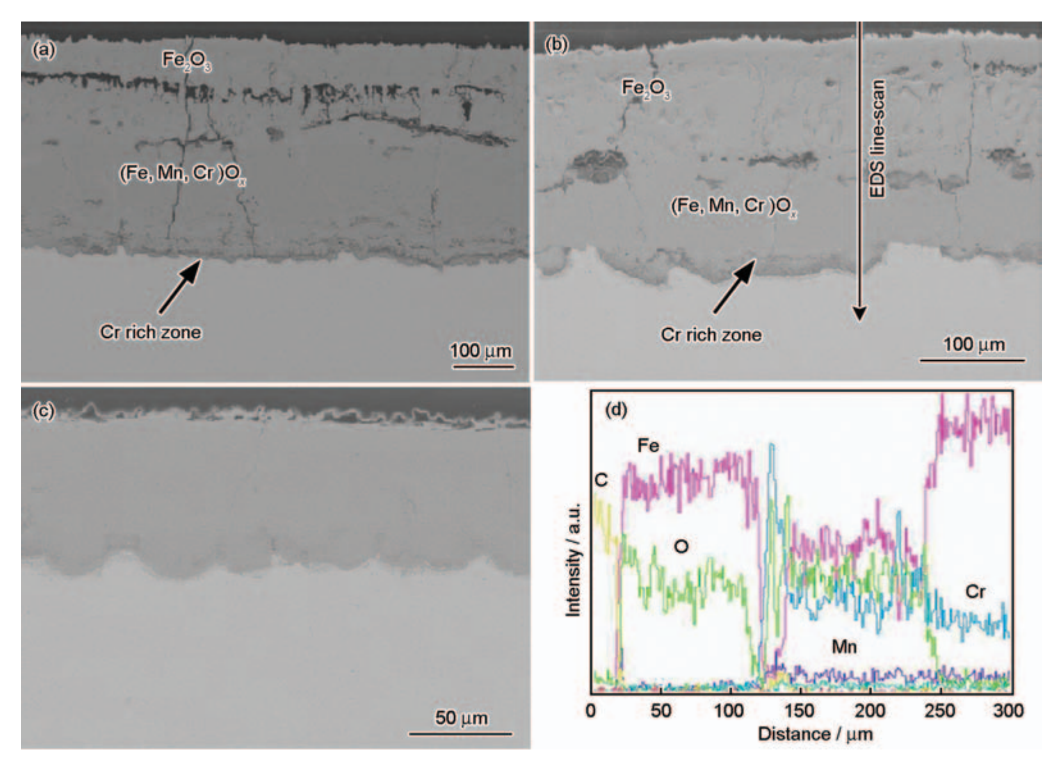
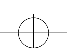


图8 Fe-Cr-Mn合金在800 ℃下湿润气氛中氧化60 h后的截面形貌和元素分布图

Fig.8 Cross-sections of Fe-Cr-Mn oxidized in wet atmosphere at 800 ℃ after 60 h and elemental distribution: (a) Fe-Cr-0.5Mn, (b) Fe-Cr-1Mn, (c) Fe-Cr-2Mn, (d) elemental line scan distribution along the line in Fig.8b



进行，Mn更易穿透Cr_2O_3膜扩散到金属表面形成Mn_2O_3，并与Cr_2O_3反应生成热力学上比较稳定的(Mn，Cr)$_3$O$_4$尖晶石相。而随着合金内Mn含量增多，大量Mn穿透到金属的表面，从而导致合金的抛物线速率常数随Mn含量升高而增大。Fe-13Cr-1Mn和Fe-13Cr-2Mn合金氧化后表面都有Mn_2O_3生成，尤其Fe-13Cr-2Mn合金由于较高的Mn含量，大量Mn离子快速穿透Cr_2O_3膜向外扩散，不断形成(Mn，Cr)$_3$O$_4$尖晶石的同时，过量的Mn也会直接与O_2反应生成Mn_2O_3，从而导致Fe-13Cr-2Mn的抛物线速率常数比前两者合金高一个数量级(表2)。因此在干燥环境中，合金中少量Mn易于合金生成(Mn，Cr)$_3$O$_4$尖晶石相，且这种尖晶石相能够改善Cr挥发引起的阴极毒化[22]，但是过高的Mn含量则会引起合金氧化增加，从而降低合金的高温氧化抗力。

虽然本研究中3种合金在干燥环境中能够形成保护性氧化膜，合金中Cr含量也在形成保护性Cr_2O_3膜的临界值之上，但是当合金的氧化环境发生变化，其氧化情形就完全不同了。目前这三种合金在水蒸气气氛环境中其表面保护性的氧化膜就发生了退化，并且合金发生了失稳态氧化，氧化膜迅速生长，氧化60 h后增重达到了30~50 mg/cm^2。其主要是由于合金表面保护性Cr_2O_3会与水蒸气发生反应[23,24]：

$$2Cr_2O_3(s)+4H_2O(g)+3O_2(g)\rightarrow 4Cr(OH)_2O_2(g)\uparrow \quad (3)$$

能够生成挥发性Cr的水合物，这样导致合金表面大量Cr流失。

在含水蒸气的气氛中合金经过4 h的氧化，其中Mn较低的Fe-Cr-0.5Mn和Fe-Cr-1Mn表面只有微弱(Mn，Cr)$_3$O$_4$尖晶石相的衍射峰，并没有Cr_2O_3相，说明合金表面Cr_2O_3与水蒸气发生如方程(3)的反应消耗了表面Cr_2O_3。相比于干燥的环境中，合金中部分Cr形成了Cr_2O_3，部分向外扩散的Cr则与Mn反应生成了稳定且耐水蒸气腐蚀的(Mn，Cr)$_3$O$_4$尖晶石相，但是在水蒸汽环境中合金表面的Cr大部分生成了挥发性Cr的化合物造成了Cr的流失，这样导致合金表面Cr含量不足以在极短的时间内生成保护性的氧化膜。同时，大量挥发的Cr在表面留下孔洞缝隙等缺陷，这些缺陷也成为了Fe元素向外扩散的短途通道，加速了合金的氧化。这些原因同时也导致了合金表面生成了大量Fe的氧化物(图6)。研究中发现Fe-Cr-0.5Mn比Fe-Cr-1Mn氧化更快，氧化产物也更厚，这与合金中更高含量的Mn导致合金表面更易形成抗水蒸汽腐蚀的(Mn，Cr)$_3$O$_4$尖晶石相，同时这种尖晶石相也能抑制F的扩散，从而使Fe-Cr-1Mn在水蒸气的气氛中的加速腐蚀没有Fe-Cr-0.5Mn快。

随着Fe不断通过合金表面Cr原子挥发留下的空位向外扩散，合金表面的腐蚀产物膜不断增厚，当氧化进行到60 h时，Mn含量较低的两种合金表面都生成的了很厚的腐蚀产物膜，并且氧化产物分为两层，上层为较为疏松的Fe_2O_3，下层为Fe，Mn和Cr混合氧化物层。而较高Mn含量的Fe-Cr-2Mn在水蒸气中氧化4 h后，其XRD谱中(图5)合金基体的衍射峰仍很强，表明表面生成了很薄的氧化产层，同时表面也没有发现Fe_2O_3相生成。这是因为氧化初期合金内大量Mn在极短时间内向外扩散并与Cr_2O_3反应生成了(Mn，Cr)$_3$O$_4$尖晶石相，这些尖晶石相达到了一个临界的含量，能够覆盖住Cr_2O_3，大大阻碍了Cr_2O_3的挥发反应发生。虽然这种状态下Cr_2O_3的挥发速率很低，但是由于合金本身较低的Cr含量(13%)，Cr挥发后得不到有效补充，并且大量Fe、Mn通过Cr扩散留下的空位向外传输，所以在水蒸气气氛中合金氧化12 h后出现失稳态氧化现象，氧化速度迅速增加，并形成了较厚的氧化产物。Fe-Cr合金在水蒸气环境中氧化一段时候后出现失稳氧化已经被报道[25,26]，并且氧化过程中失稳时间与气氛中水蒸气含量、温度、Cr含量、合金微观组织有关，较多的水蒸气以及较高温度，通常导致Cr挥发加快，合金表面保护膜退化也更迅速。同时，对于Cr含量较高的合金，由于内部充足的Cr不断地扩散到合金表面，这样合金失稳退化时间就相应延迟。本研究中也发现，增加Mn含量也能大大阻碍Cr的挥发过程，延长合金的退化时间，主要是由于表面形成了一层(Mn，Cr)$_3$O$_4$尖晶石，阻碍了表面的Cr_2O_3与水蒸汽发生反应而被消耗掉，但是如果合金内部Cr元素不能够及时补充到合金表面，形成尖晶石相和Cr_2O_3。换言之，表面的Cr缓慢的挥发得不到补充，合金就会发生失稳态氧化。

5 结论

(1) 在800 ℃干燥气氛中3种Fe-13Cr-xMn合金的氧化近似遵循抛物线规律，抛物线速率常数随Mn含量升高而增加，尤其是Fe-13Cr-2Mn合金的速率常数比其余两种合金高出一个数量级，这与其表面形成Mn_2O_3相有关。合金表现出良好的抗氧化性能主要是由于合金表面生成了Cr_2O_3和(Mn，Cr)$_3$O$_4$尖晶石。

(2) 在水蒸气环境中合金发生了加速氧化，主要是由于在表面Cr_2O_3与水蒸气在高温下发生反应生

成易挥发Cr的化合物，从而使得表面Cr_2O_3膜层失去保护作用。低Mn含量的合金发生加速氧化后，表面形成大量铁的氧化物。而高Mn含量的Fe-13Cr-2Mn合金氧化一段时间后才出现失稳氧化，主要是由于其表面形成了能阻碍Cr_2O_3与水蒸气反应的 $(Mn,Cr)_3O_4$尖晶石，延缓了Cr的挥发过程，从而提高了合金的抗水蒸气氧化能力。

参考文献

[1] Singh P, Minh N Q. Solid oxide fuel cells: Technology status [J]. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2004, 1(1): 5

[2] Singhal S C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications [J]. Solid State Ionics, 2002, 152/153: 405

[3] Zhu W Z, Deevi S C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells [J]. Mater. Sci. Eng., 2003, A348(1/2): 227

[4] Fegus J W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells [J]. Mater. Sci. Eng., 2005, A397(1/2): 271

[5] Manning P S, Sirman J D, De Souza R A, et al. The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol% single crystal yttria stabilised zirconia [J]. Solid State Ionics, 1997, 100(1/2): 1

[6] Shaigan N, Qu W, Ivey D G, et al. A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects [J]. J. Power Sources, 2010, 195: 1529

[7] 华斌, 张建福, 卢凤双等. $LaCoO_3$涂层对SUS 430合金连接体中温氧化行为的影响 [J]. 金属学报, 2009, 45(5): 605

[8] 王松林, 凤仪, 王东生等. 三层共烧制备$LaCrO_3$基连接体/复合阳极/YSZ电解质的研究 [J]. 金属学报, 2012, 48(5): 587

[9] Geng S J, Zhu J H, Lu Z G. Evaluation of Haynes 242 alloy as SOFC interconnect material [J]. Solid State Ionics, 2006, 177: 559

[10] Pu J, Li J, Hua B, et al. Oxidation kinetics and phase evolution of a Fe-16Cr alloy in simulated SOFC cathode atmosphere [J]. J. Power Sources, 2006, 158(1): 354

[11] Li J, Pu J, Hua B, et al. Oxidation kinetics of Haynes 230 alloy in air at temperatures between 650 and 850 ℃ [J]. J. Power Sources, 2006, 159(1): 641

[12] Matsuzki Y, Yasuda I. Electrochemical properties of reduced-temperature SOFCs with mixed ionic-electronic conductors in electrodes and/or interlayers [J]. Solid State Ionics, 2000, 164: 278

[13] Konysheva E, Penkalla H, Wessel E, et al. Chromium poisoning of perovskite cathodes by the ODS alloy $Cr5Fe1Y_2O_3$ and the high chromium ferritic steel Crofer22APU [J]. J. Electrochem. Soc., 2006, 153: A765

[14] Yang Z G, Walker M S, Singh P, et al. Oxidation behavior of ferritic stainless steels under SOFC interconnect exposure conditions [J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151: A1825

[15] Hua B, Pu J, Lu F S, et al. Development of a Fe-Cr alloy for interconnect application in intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. J. Power Sources, 2010, 195(9): 2782

[16] 潘太军, 鲁伟明, 曾潮流等. 还原性气氛中HCl和H_2S导致Fe-Cr合金在700 ℃的加速失效 [J]. 金属学报, 2007, 43(12): 1261

[17] 付广艳, 刘群, 龙媛媛等. 晶粒细化对Fe-Cr、Ni-Cr合金氧化行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(6): 384

[18] 李远士, 牛焱, 吴维弢. Fe-Cr合金在450 ℃的KCl及KCl-$ZnCl_2$盐膜中的腐蚀 [J]. 金属学报, 2001, 37(9): 961

[19] Marasco A L, Young D J. The oxidation of Iron-Chromium-Manganese alloys at 900 ℃ [J]. Oxid. Met., 1991, 36: 157

[20] Chen Z Y, Wang L J, Li F S, et al. Oxidation mechanism of Fe-16Cr alloy as SOFC interconnect in dry/wet air [J]. J. Alloys Compd., 2013, 574: 437

[21] Lobnig R E, Schmidt H P, Hennesen K, et al. Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys [J]. Oxid. Met., 1992, 37(1/2): 81

[22] Yang Z G, Xia G G, Walker M S, et al. High temperature oxidation/corrosion behavior of metals and alloys under a hydrogen gradient [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2007, 32(16): 3770

[23] Jiang S P, Zhang S, Zhen Y D. Early interaction between Fe-Cr alloy metallic interconnect and Sr-doped $LaMnO_3$ cathodes of solid oxide fuel cells [J]. J. Mater. Res., 2005, 20(3): 747

[24] Jiang S P, Zhen Y D, Zhang S. Interaction between Fe-Cr metallic interconnect and (La,Sr)MnO_3/YSZ composite cathode of solid oxide fuel cells [J]. J. Electrochem. Soc., 2006, 153(8): A1511

[25] Wang X H, Trung V. Modeling the effects of capillary property of porous media on the performance of the cathode of a PEMFC [J]. J. Electrochem. Soc., 2008, 155(11): B1085

[26] 沈嘉年, 周龙江, 李铁藩. 水蒸气加速Fe-Cr合金高温氧化的作用 [J]. 材料研究学报, 1998, 12(2): 128

